

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 2000-260356

(43)Date of publication of application : 22.09.2000

(51)Int.Cl.

H01J 29/89  
G02B 5/22  
// B32B 9/00

(21)Application number : 11-058761

(71)Applicant : HITACHI LTD  
HITACHI DEVICE ENG CO LTD

(22)Date of filing : 05.03.1999

(72)Inventor : OISHI TOMOJI  
KAMOTO DAIGORO  
ISHIKAWA TAKAO  
UCHIYAMA NORIKAZU  
TOJO TOSHIO**(54) DISPLAY DEVICE****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To form a film of high contrast and high precision by including an organic pigment having absorption strength ratio of two absorption peaks higher than a specific value in a surface treatment film on a display surface.

**SOLUTION:** A surface treatment film contains an organic pigment having absorption strength ratio of 560-590 nm/510-540 nm not lower than 2. This organic pigment is a rhodamine-based or quinaklydone-based pigment, and preferably has a tertiary alkyl group in its molecules. Because approach between thodamine molecules is restrained three-dimensionally by introducing such substituted group, generation of dimers is restrained and sub-absorption peaks near 530 nm based on the dimers can be reduced. As a result, a wavelength selecting absorption film produced using this organic pigment does not disturb luminescence of green emitter, therefore, allows to increase in density, improves color purity, and can achieve high contrast.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-260356

(P2000-260356A)

(43) 公開日 平成12年9月22日 (2000.9.22)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 J 29/89		H 0 1 J 29/89	2 H 0 4 8
G 0 2 B 5/22		G 0 2 B 5/22	4 F 1 0 0
// B 3 2 B 9/00		B 3 2 B 9/00	Z 5 C 0 3 2

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平11-58761

(22) 出願日 平成11年3月5日 (1999.3.5)

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(71) 出願人 000233088

日立デバイスエンジニアリング株式会社

千葉県茂原市早野3681番地

(72) 発明者 大石 知司

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(74) 代理人 100061893

弁理士 高橋 明夫 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 表示装置

(57) 【要約】

【課題】 高コントラストな表示画像の表示装置の提供にある。

【解決手段】 表示面上に表面処理膜が形成された表示装置において、前記表面処理膜が有機色素を含み、その透過性能が560～590 nmの吸収強度/510～540 nmの吸収強度の比が2以上であることを特徴とする表示装置。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 表示面上に表面処理膜が形成された表示装置において、前記表面処理膜が有機色素を含み、〔560～590nmの吸収強度〕／〔510～540nmの吸収強度〕の比が2以上であることを特徴とする表示装置。

【請求項2】 前記有機色素が、ローダミン系またはキナクリドン系色素である請求項1に記載の表示装置。

【請求項3】 前記有機色素が、その分子中に三級アルキル基を含む請求項2に記載の表示装置。

【請求項4】 前記表面処理膜が、膜中に導電性微粒子を含む請求項1、2または3に記載の表示装置。

【請求項5】 前記導電性微粒子がATO、ITO、Ag、Pd、Pt、Auの少なくとも1種を含む請求項4に記載の表示装置。

【請求項6】 前記表面処理膜が、その上層に低屈折率膜を有する請求項4に記載の表示装置。

【請求項7】 前記表面処理膜が、その上層に高屈折率膜と低屈折率膜が順次積層、形成されている請求項1に記載の表示装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、表示パネル面に表面処理膜を形成した表示装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】表示装置の代表的なものとしてブラウン管がある。テレビジョンの高画質化の高まりと共に、波長選択吸収膜（光フィルタ）をブラウン管フェースプレートの前면에形成したブラウン管が用いられるようになってきた。

【0003】これは、特定波長の外光を選択的に光フィルタで吸収し、外光の反射を防止すると共に、色純度の劣化の原因である蛍光体発光スペクトルのサイドバンドを吸収して色純度を上げ、コントラストの向上を図るものである。通常このフィルタは、ゾルゲル法を用いて作製された有機色素／ガラスゲル複合膜である（特開平1-320742号，特開平4-14738号公報）。

【0004】また、この光フィルタに用いられる有機色素は、溶液中への溶解性の点からローダミン系の有機染料が使用される。ローダミン系有機染料は、人間の視感度の最も高い560～590nm付近に吸収を持つものが多く、緑および赤の発光体のサイドバンドを効率よく吸収して色純度を向上し、コントラストを上げるのに有効である。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】前記のローダミン系色素は、コントラスト向上にたいへん効果があるが、以下に示すような欠点を持つ。即ち、ローダミン系色素は単量体で存在する場合、560～590nmに主吸収ピークを示すが二量体を生成し易く、それが530nm付近

に副吸収ピークを示す。

【0006】この副吸収ピークは、丁度、緑発光体の発光ピークの領域に存在するため、緑の発光を阻害してしまう。このため、色純度およびコントラストの向上には濃度を高める必要があるにもかかわらず、その濃度を一定以上高められないと云う欠点があった。

【0007】また、従来、性能の良い波長選択吸収と反射帯電防止性能とを両立した表面処理膜はなかった。

【0008】本発明の目的は、上記に鑑み、高コントラストと高精細な表面処理膜を形成した表示装置を提供することにある。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成する本発明の要旨は次のとおりである。

【0010】〔1〕 表示面上に表面処理膜が形成された表示装置において、前記表面処理膜が有機色素を含み、〔560～590nmの吸収強度〕／〔510～540nmの吸収強度〕の比が2以上であることを特徴とする表示装置。

【0011】〔2〕 前記有機色素が、ローダミン系またはキナクリドン系色素である前記表示装置にある。

【0012】〔3〕 前記有機色素が、その分子中に三級アルキル基を含む前記表示装置にある。

【0013】〔4〕 前記表面処理膜が、膜中に導電性微粒子を含む前記表示装置にある。

【0014】〔5〕 前記導電性微粒子がATO、ITO、Ag、Pd、Pt、Auの少なくとも1種を含む前記表示装置にある。

【0015】〔6〕 前記表面処理膜が、その上層に低屈折率膜を有する前記表示装置にある。

【0016】〔7〕 前記表面処理膜が、その上層に高屈折率膜と低屈折率膜が順次積層、形成されている前記表示装置にある。

## 【0017】

【発明の実施の形態】従来のローダミン系の有機色素は、ベンゼン環などのパイ結合系が分子中に多く存在するために、溶液中あるいは膜中で分子相互間の相互作用が強く、二量体の生成が不可避であった。これは、二つのローダミン系分子の間でパイ-パイ相互作用が働き、平面性のベンゼン環同士が上下に重なり易いためである。

【0018】この相互作用を回避するために、ローダミン系有機色素に立体的に大きな置換基を導入することが考えられた。立体的に大きな置換基としては、三級アルキル基（ $t\text{-alkyl} : (\text{C}_n\text{H}_{2n-1})_3\text{C}-$ ）が好適で、望ましくは、 $n=1$ の $t\text{-butyl}$ 基がよい。

【0019】置換基の導入部位としては、有機合成的な合成のし易さなどを考慮するとローダミン系色素の窒素上あるいは下部ベンゼン環上への導入が望ましい。窒素上への置換基の導入については、窒素上に二個同じもの

が置換していてもよいし、また、一個置換していてもよい。

【0020】ローダミン色素には分子中に二個窒素が存在するが、両方の窒素上に対称的に置換基が存在していてもよいし、また、この一方の窒素上に置換基が非対称的に存在していてもよい。

【0021】このように置換基を導入することにより、ローダミン分子同士の接近が立体的に阻害されるために二量体の生成が抑制され、530nm付近の吸収は減少する。その結果、上記有機色素を用いて作製した波長選択吸収膜は、緑発光体の発光を阻害しないため濃度を高めることが可能となり、色純度を向上させ、高コントラストを達成することができる。

【0022】上記の色素を含む膜中に、導電性微粒子を含有させると帯電防止性能を付与することができる。

【0023】また、上記有機色素および導電性微粒子を含む膜上に、シリカ系の低屈折率膜を形成すると、光の干渉を利用した反射帯電防止効果を付与することができる。波長選択吸収膜、帯電防止膜、および、反射防止膜の三層構造にすると反射帯電防止性能をさらに向上させることができる。

【0024】二層構造では導電層へ絶縁性の有機色素をドーピングすることになり、導電層の導電性が低下して、帯電防止性能が低下してしまう。三層構造とすることにより、波長選択吸収性能、帯電防止性能、反射防止性能の役割分担が可能となり、それぞれの性能を損なうことがない。

【0025】特に、導電層として金属系の導電粒子を使用すれば、その表面抵抗を大幅に下げることができ、漏洩電磁波の問題にも対処できる。以下、本発明の実施例により具体的に説明する。

【0026】

【実施例】【実施例 1】ローダミン系色素の窒素上への *t*-butyl 基の導入について説明する。図1にその有機合成経路について示す。

【0027】フタル酸無水物 (a) とレゾルシン (b) を縮合反応させると、フルオレセイン化合物 (c) を単離する。

【0028】次いで、これに五塩化リンを反応させクロロ化後、ジ(*t*-ブチル)アミンと反応させて、窒素上に *t*-ブチル基が存在するローダミン系色素 (d) を得ることができる。

【0029】このようにして合成したローダミン系色素を用いて、表示装置の表面処理膜 (波長選択吸収膜) を作製した。

【0030】まず、膜作製用のゾル溶液を作製した。Si( $\text{OC}_2\text{H}_5$ )<sub>4</sub> 7.5重量%、H<sub>2</sub>O 7.6重量%、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 84.8重量%、HNO<sub>3</sub> 0.1重量%の組成の溶液 50ml に、前記の合成ローダミン系色素を 50mg を加え、1時間攪拌した。

【0031】この溶液をブラウン管フェースプレート面上に 160rpm でスピンコートし、ついで 160℃ で 20 分間熱処理した。この膜の透過率曲線は図2に示す。

【0032】図2 (本実施例のローダミン系色素1、従来のローダミン系色素2) から分かるように、曲線1、2共に 575nm に主吸収ピークを持つが、従来のローダミン系色素2の曲線に見られる 530nm 付近の副吸収ピークが、かなり減じていることが分かる。

【0033】575nm の吸収ピークに対する 530nm の副吸収ピークの比 (吸収強度の面積比) は 2.6 であった。即ち、二量体の生成がかなり抑制されていることが分かる。

【0034】この膜の色純度を測定すると、 $L=91.30$ ,  $a=6.31$ ,  $b=-9.49$  と従来のローダミン系色素の  $L=90.70$ ,  $a=8.10$ ,  $b=-9.81$  に比べ、無彩色化の方向に変化しており、色純度が上がり、色調整がし易くなっていることが分かる。

【0035】また、この色素を用いた波長選択吸収膜は、コントラスト向上 (従来のものよりも 1.25 倍程度) にも効果があることが分かった。

【0036】置換反応が不十分で二量体が生成され、575nm の吸収ピークに対する 530nm の副吸収ピークの比が 2.0 の膜を使用した場合でも、従来のものと比較して効果があることを確認した。

【0037】また、同様な手法により置換基を導入したキナクリドン系色素についても検討したが、ローダミン系色素と同様な効果が得られることを確認した。

【0038】【実施例 2】導電性微粒子ATO (SnO<sub>2</sub>(Sb)) 2.28重量%、SiO<sub>2</sub>ゾル 1.72重量%、新規合成色素 0.02重量%、アルコール 87重量%、H<sub>2</sub>O 9重量%を含む溶液を作製した。この溶液をブラウン管フェースプレート面上に 160rpm でスピンコートし、次いで 160℃ で 20 分間熱処理した。

【0039】この膜面の上に SiO<sub>2</sub>ゾル 1.00重量% を上記と同様な手法でスピンコートし、次いで 160℃ で 20 分間熱処理した。このようにして作製した表面処理膜の模式断面図を図3に示す。

【0040】図中、3は有機色素層、4はATO粒子、5は低屈折率SiO<sub>2</sub>層である。ATO粒子を含む有機色素層は高屈折率となるため、こうした積層膜は光の干渉効果により、反射防止性能が発現する。また、ATO粒子は導電性であるので、帯電防止性能が発現、この膜の表面抵抗は  $8 \times 10^9 \Omega/\square$ 、表面反射率は 1.5% であった。また、透過率は 60% (575nm) であった。

【0041】530nm の副吸収ピークは明確に観察されず、85% (530nm) であった。この膜は反射防止機能、帯電防止機能を有し、また、波長選択吸収機能も良好であった。

【0042】導電性微粒子としてATOの代わりにITO ( $\text{In}_2\text{O}_3(\text{Sn})$ ) を使用すると表面抵抗  $5 \times 10^6 \Omega/\square$ 、表面反射率は1.2%のものが得られた。

【0043】【実施例 3】  $\text{SiO}_2$ ゾル1.34重量%、新規合成色素0.02重量%、アルコール87重量%、 $\text{H}_2\text{O}$ 9重量%を含む溶液を作製した。この溶液をブラウン管フェースプレート面上に160rpmでスピンコートし、次いで160℃で20分間熱処理した。

【0044】この膜面の上にAg超微粒子分散ゾル1.00重量%を上記と同様な手法により、ブラウン管フェースプレート面上にスピンコートし、次いでこの膜面の上に  $\text{SiO}_2$ ゾル0.90重量%と同様な手法によりスピンコートし、次いで160℃で20分間熱処理した。図4にこの膜の模式断面図を示す。

【0045】図中、6は有機色素層、7は金属系(Ag)導電層、8は低屈折率  $\text{SiO}_2$ 層である。この膜の表面抵抗は、 $8 \times 10^2 \Omega/\square$ 、表面反射率は0.89%で、また、透過率は45% (575nm) であった。

【0046】この膜の表面抵抗は非常に低いため、ブラウン管周りの漏洩電磁波の除去にも対応可能である。また、金属系帯電防止膜については、Agのみでなく、Au、Pt、Pdや、これらの合金を上記Agの場合と同様に、優れた特性の表面処理膜が得られた。

【0047】上記実施例においては、ブラウン管(CRT)の場合について説明したが、ELやPDP等の表示

装置においても同様な効果を得ることができる。

【0048】

【発明の効果】本発明によれば、表示装置の波長選択吸収膜として、有機色素の二量体の生成を抑制した色素を含むことで、通常色素に含まれる二量体に基づく530nm付近の副吸収ピークを減ずることができ、色純度の良好なコントラスト特性のよい表示装置を提供することができる。

【0049】また、導電性微粒子層を上記波長選択吸収膜上に積層することにより、帯電防止性能、並びに、反射防止機能を付与することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明が用いる有機染料の合成経路を示す図である。

【図2】波長選択吸収膜の透過率曲線のグラフである。

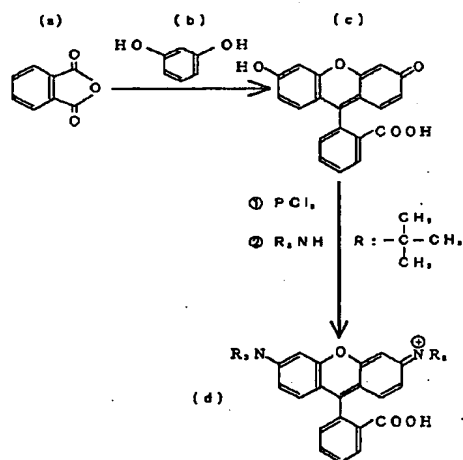
【図3】本発明で用いた反射帯電防止の波長選択吸収膜の模式断面図である。

【図4】本発明で用いた三層構造の反射帯電防止の波長選択吸収膜の模式断面図である。

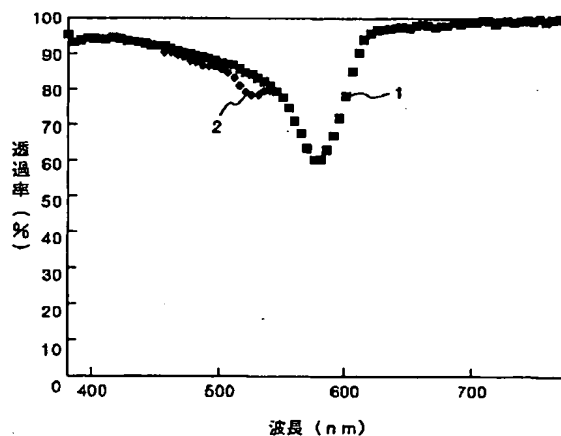
【符号の説明】

1…本実施例のローダミン系色素、2…従来のローダミン系色素、3…有機色素層、4…ATO粒子、5…低屈折率  $\text{SiO}_2$ 層、6…有機色素層、7…金属系(Ag)導電層、8…低屈折率  $\text{SiO}_2$ 層。

【図1】



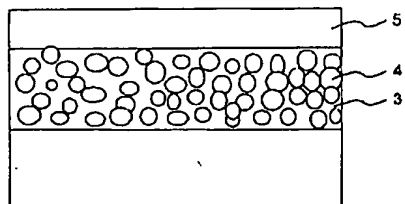
【図2】



1…本実施例のローダミン系色素  
2…従来のローダミン系色素

【図 3】

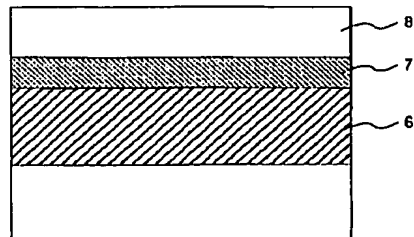
図 3



3…有機色素層 4…ATO粒子 5…低屈折率SiO<sub>2</sub>層

【図 4】

図 4



6…有機色素層 7…金属系(Ag)導電層 8…低屈折率SiO<sub>2</sub>層

# フロントページの続き

(72)発明者 嘉本 大五郎  
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株  
式会社日立製作所日立研究所内  
(72)発明者 石川 敬郎  
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株  
式会社日立製作所日立研究所内  
(72)発明者 内山 則和  
千葉県茂原市早野3300番地 株式会社日立  
製作所電子デバイス事業部内

(72)発明者 東條 利雄  
千葉県茂原市早野3681番地 日立デバイス  
エンジニアリング株式会社内  
Fターム(参考) 2H048 CA04 CA09 CA14 CA19 CA24  
4F100 AA20 AA33A AB24A AB25A  
BA03 BA10A BA10C BA26  
CA13A DE01A EJ64A GB41  
JG01A JG03 JM02A JN06  
JN18B JN18C JN30A  
5C032 AA02 DD02 DE01 DF03 DG01  
DG02 DG04

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**